

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-214093

(43)Date of publication of application : 07.08.2001

(51)Int.Cl.

C09D 5/25
C09D183/00

(21)Application number : 2000-022728

(71)Applicant : TSUCHIYA CO LTD

(22)Date of filing : 31.01.2000

(72)Inventor : MIZUNO HIROTAKA
HAYASHI HIROAKI
OHARA YASUYUKI

(54) COATING LIQUID FOR FORMING INORGANIC COATED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating liquid forming an inorganic coated film hardly causing cracks even if the film is thick, and capable of being treated at high temperature.

SOLUTION: This coating liquid is prepared by stirring a silane compound with water and an organic solvent to hydrolyze and polycondense the silane compound, dispersing fine particles of an oxide in the resultant mixture by a ball mill, and adding mica particles and optionally an organic high-molecular compound to the dispersed product. The coating liquid can form the inorganic coated film hardly causing the cracks even if the film is thick, and capable of being treated at high temperature by coating and firing the coating liquid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-214093

(P2001-214093A)

(43) 公開日 平成13年8月7日 (2001.8.7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 D 5/25

C 0 9 D 5/25

4 J 0 3 8

183/00

183/00

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-22728 (P2000-22728)

(22) 出願日 平成12年1月31日 (2000.1.31)

(71) 出願人 000150774

株式会社榎屋

愛知県名古屋市中区上前津2丁目9番29号

(72) 発明者 水野 寛隆

愛知県名古屋市中区上前津2丁目9番29号

株式会社榎屋内

(72) 発明者 林 宏明

愛知県名古屋市中区上前津2丁目9番29号

株式会社榎屋内

(74) 代理人 100066692

弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機系被膜形成用塗布液

(57) 【要約】

【課題】 厚くてもクラックがなく、高温処理できる無機系被膜を形成するための塗布液を提供すること。

【解決手段】 シラン化合物と水と有機溶剤を攪拌し、シラン化合物を加水分解・縮重合した後、酸化物微粒子をボールミル分散し、雲母粒子および必要に応じて有機高分子化合物を添加した塗布液を調製し、塗布・焼成することにより、厚くてもクラックがなく、高温処理可能な無機系被膜を形成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 化学式 $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$ (式中 R^1 はビニル、アミノ、イミノ、エポキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、フェニル、メルカプト及びアルキル基から選ばれる少なくとも一種類を含む有機基、 R^2 は炭素数1～5の炭化水素基、アルコキシアルキル基またはアシル基、 n は0～2の整数を表す)で表されるシラン化合物の加水分解物及び加水分解・縮重合物の混合物、

(b) 酸化物微粒子、並びに

(c) 雲母粒子、を含有する無機系被膜形成用塗布液。

【請求項2】 (a) 化学式 $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$ (式中 R^1 はビニル、アミノ、イミノ、エポキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、フェニル、メルカプト及びアルキル基から選ばれる少なくとも一種類を含む有機基、 R^2 は炭素数1～5の炭化水素基、アルコキシアルキル基またはアシル基、 n は0～2の整数を表す)で表されるシラン化合物、

(b) 上記シラン化合物1モルに対して0.1モル以上の水および

(c) 必要に応じて有機溶剤、を混合、攪拌してシラン化合物の加水分解物及び加水分解・縮重合物の混合物を得る工程①、工程①で得られた反応溶液に

(d) 酸化物微粒子を添加してボールミルにより分散する酸化物微粒子分散工程②、並びに工程②で得られた分散溶液に

(d) 雲母粒子および

(e) 必要に応じて有機高分子化合物、を添加、攪拌して塗布液とする雲母粒子分散工程③を含む、請求項1に記載の無機系被膜形成用塗布液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラス、セラミックス、各種半導体、金属等に塗布・乾燥・焼成によって無機系被膜を形成するための塗布液およびその製造に関するものである。さらに詳しくは、パターン形成された導電性セラミックスや半導体上に絶縁膜を形成するために使用したり、ICのワイヤーボンディング部に塗布することで、ワイヤー間に導電性異物が付着することにより起こる短絡からワイヤーを絶縁保護する場合など、基体が複雑形状で膜厚の厚い絶縁膜が必要で、形成した絶縁膜を400℃以上の高温雰囲気中に曝す場合などに有用な無機系被膜形成用塗布液およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】従来、複雑形状部分をコーティングする材料としては、TA(テーブルオートメーティッドボンディング)などの電子部品のIL(インナーリード)およびOL(アウトリード)の配線パターンを保護するための絶縁材料である特

開平11-110754記載の微細無機フィラー含有ポリイミドシロキサンがある。一方、コーティング後高温焼成して無機絶縁膜を形成する材料としては、パターン形成した半導体の絶縁膜である特開平9-183948に記載の化学式 $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$ (式中 R^1 は水素、炭素数1～4のアルキル基、アリール基であり、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基であり、 n は0～2の整数である)で表されるアルコキシシランの少なくとも1種類を有機溶媒中、酸触媒の存在下で加水分解して得られる反応生成物とシリコーン系界面活性剤を含有してなる、シリカ系被膜形成用塗布液がある。

【0003】特開平11-110754記載の微細無機フィラー含有ポリイミドシロキサンは、数十μmの絶縁膜を形成することや複雑形状の基体上に絶縁膜を形成することは可能である。しかし、絶縁膜を形成した後400℃以上の高温になる製造工程を経る場合には、膜中に存在する有機成分が分解し、膜にクラックや剥がれが生じたり、形成した絶縁膜を加熱雰囲気や真空雰囲気に曝した場合にはガスが発生することがあり安定的に使用できない。一方、特開平9-183948に記載のシリカ系被膜形成用塗布液は、絶縁膜を形成した後400℃以上の高温になる製造工程を経る場合にも絶縁膜にクラックが発生することはない。しかし、この塗布液から形成できる絶縁膜の膜厚は数μmが限界であるため、数十μmの絶縁膜を形成したい場合や複雑形状の基体上に絶縁膜を形成したい場合、膜にクラックや剥がれが生じるために絶縁膜として使用できない。したがって、これらの塗布液には絶縁膜を形成した後400℃以上の高温になる製造工程を経る場合に、基体上に膜厚10μm以上の絶縁膜を形成したり、複雑形状の基体上に絶縁膜を形成することが不可能であるという課題がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上述のような課題を解決するための無機系被膜形成用塗布液を製造する方法の開発およびそれに適した材料開発をするために鋭意研究を行った結果、シラン化合物の加水分解物及び加水分解・縮重合物の混合物(以下、簡単のため、シラン化合物の加水分解/縮重合物と記す)と酸化物微粒子と雲母粒子を含有する塗布液が、被膜を形成した後400℃以上の高温になる製造工程を経る場合にも、基体上に膜厚10μm以上の絶縁膜を形成したり、複雑形状の基体上に絶縁膜を形成することが可能であることを見出し、上記の課題を解決することができた。

【0005】具体的には、本発明の塗布液が含有するシラン化合物の加水分解/縮重合物と酸化物微粒子と雲母粒子には、それぞれ下記に示す効果があることを見出した。シラン化合物の加水分解/縮重合物には、酸化物微粒子と反応して酸化物微粒子を塗布液中に均一に分散させる効果とさらには酸化物微粒子と雲母粒子と基板とを強く密着させ、無機系の強固な被膜を形成する効果があ

ることを見出した。また、酸化物微粒子には、雲母粒子間に酸化物微粒子を入れることにより、塗布液を塗布・乾燥・焼成する際に、雲母粒子間に発生するクラックを抑制する効果があることを見出した。雲母粒子には、アスペクト比が大きく鱗片状である雲母粒子が塗布液中に存在することにより、塗布液を塗布・乾燥する際に、雲母粒子が基板表面と平行な状態で固定されるため、焼成する際に、基板表面と平行方向における膜の収縮率を減少させることができ、焼成した無機系被膜にクラックが発生することを抑制する効果があることを見出した。これらの効果により、本発明の無機系被膜形成用塗布液は、被膜を形成した後400℃以上の高温になる製造工程を経る場合にも、基体上に膜厚10μm以上の絶縁膜を形成したり、複雑形状の基体上に絶縁膜を形成することが可能であり、容易にその目的を達成することを見出し、本発明に到達した。

【0006】即ち、本発明は、塗布・乾燥・焼成によって無機系被膜を形成するための塗布液であって、パターン形成された導電性セラミックスや半導体上に絶縁膜を形成するために使用したり、ICのワイヤーボンディング部に塗布することで、ワイヤー間に導電性異物が付着することにより起こる短絡からワイヤーを絶縁保護する場合など、基体が複雑形状で膜厚の厚い絶縁膜が必要で、形成した絶縁膜を400℃以上の高温雰囲気に曝す場合などに有用な無機系被膜形成用塗布液およびその製造方法に関するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の塗布液の製造方法は、シラン化合物と水と必要に応じて有機溶剤を混合、攪拌してシラン化合物の加水分解/縮重合物を得る工程①と、工程①で得られた反応溶液に酸化物微粒子を添加し、ボールミルにて分散させる酸化物微粒子分散工程②と、工程②で得られた分散溶液に雲母粒子と必要に応じて有機高分子化合物を添加、攪拌して塗布液とする雲母粒子分散工程③を必須の工程としている。この製造方法により、無機系被膜形成用塗布液を得ることができる。

【0008】まず、シラン化合物と水と必要に応じて有機溶剤を混合、攪拌してシラン化合物の加水分解/縮重合物を得る工程①を説明する。この工程①で重要なことは、シラン化合物の加水分解物及び加水分解・縮重合物の混合物を得ることである。これは、例えば、シラン化合物を加水分解し、得られる加水分解物の一部を更に縮重合することにより、実施することができる。このような混合物によれば、シラン化合物と酸化物微粒子を結合させることができるため酸化物微粒子が分散しやすくなる効果がある。さらに、雲母粒子や基板への濡れ性が向上するため酸化物微粒子と雲母粒子と基板とを強く密着させ、無機系の強固な被膜を形成できるようになる。

【0009】シラン化合物と水は本発明の塗布液を製造する為には必要不可欠な原料である。シラン化合物また

は水のどちらか一方を添加しないで塗布液を調製した場合は、塗布液中にシラン化合物の加水分解/縮重合物が存在しないため、酸化物微粒子の分散が不十分となり、塗布液を保存する時に酸化物微粒子が沈降してしまったり、酸化物微粒子と雲母粒子と基板とを強く密着させることができず脆い膜しか得られない。従って、シラン化合物および水はシラン化合物の加水分解/縮重合物を形成することにより、酸化物微粒子を分散させ、さらに酸化物微粒子と雲母粒子と基板とを強く密着させる役割を果たす。有機溶剤は塗布液中のシラン化合物や酸化物微粒子、雲母粒子の濃度を調整することで塗布液中の固相分濃度を調整するためのものである。

【0010】添加する化学式 $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$ (式中 R^1 はビニル、アミノ、イミノ、エポキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、フェニル、メルカプト及びアルキル基から選ばれる少なくとも一種類を含む有機基、 R^2 は炭素数1~5の炭化水素基、アルコキシアルキル基、またはアシル基、 n は0~2の整数を表す)で表されるシラン化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、β-シアノエチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどが挙げられる。これらのシラン化合物のうち一種類だけを用いてもよいが、二種類以上を混合してもかまわない。

【0011】添加するシラン化合物の量は、塗布液の重量に対してシリカ換算で0.01重量%よりも少ないと、塗布液中にシラン化合物の加水分解/縮重合物が少量しか存在しないため、酸化物微粒子の分散が不十分となり、塗布液を保存する時に酸化物微粒子が沈降してしまったり、酸化物微粒子と雲母粒子と基板とを強く密着させることができず脆い膜しか得られないことがあり好ましくない。また、塗布液の重量に対してシリカ換算で25重量%よりも多いと、塗布液中にシラン化合物の加水分解/縮重合物の量が多くなるため、厚い無機系被膜を形成する際にクラックが生じてしまうことがあり好ましくない。従って、シラン化合物の添加量は、塗布液の

重量に対してシリカ換算で0.01重量%から25重量%が好ましい。

【0012】添加する水の量は、シラン化合物1モルに対して0.1モル以下の場合、シラン化合物の加水分解・縮重合反応が十分に進行しないため酸化物微粒子の分散が不十分となり、塗布液を保存する時に酸化物微粒子が沈降してしまったり、酸化物微粒子と雲母粒子と基板とを強く密着させることができず脆い膜しか得られないことがあり好ましくない。従って、水の添加量はシラン化合物1モルに対して0.1モル以上が好ましい。

【0013】シラン化合物を加水分解・縮重合する際には、既知の触媒などを添加して加水分解・縮重合を促進しても良い。この場合、添加する触媒としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの有機酸や、硝酸、塩酸、リン酸、硫酸などの無機酸を用いることができる。

【0014】添加する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-アプロパノール、イソアプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-アミルアルコール、*n*-ヘキサノール、ベンジルアルコール、テルピネオールなどのアルコール類、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブなどのセロソルブ類、メチルカルビトール、エチルカルビトール、イソプロピルカルビトール、ブチルカルビトール、フェニルカルビトールなどのカルビトール類、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールなどのグリコール類が挙げられる。これらの有機溶剤のうち一種類だけを用いても良いが、二種類以上を混合してもかまわない。

【0015】添加する有機溶剤の量としては、塗布液中の固形分濃度が1重量%より少ない場合には、塗布・乾燥・焼成後に厚い無機系被膜を得ることができないことがあるため好ましくない。従って、添加する有機溶剤の量としては塗布液中の固形分濃度が1重量%以上となる量が好ましい。

【0016】次に工程④で得られた反応溶液に酸化物微粒子を添加し、ボールミルにて分散させる酸化物微粒子分散工程⑤を説明する。この工程で重要なことはシラン化合物と酸化物微粒子を結合させることにより反応溶液中に分散させることである。酸化物微粒子を分散させることにより雲母粒子間に酸化物微粒子を入れることができ、塗布後塗布・乾燥・焼成する際に、雲母粒子間に発生するクラックを抑制することができる。従って、工程⑤は酸化物微粒子を工程④で得られた反応溶液中に分散させることである。

【0017】酸化物微粒子は本発明の塗布液を製造するためには必要不可欠な原料である。酸化物微粒子を添加しないで塗布液を調製した場合は、塗布液を塗布・乾燥・焼成する際に、雲母粒子間に焼成時の収縮率が高い

シラン化合物しか存在しないため、雲母粒子間にクラックが発生してしまう。より詳細に説明すると、酸化物微粒子を含有しない塗布液を焼成すると、膜厚方向への収縮率が大きいため、このことがクラック発生の原因となる可能性がある。このとき、雲母粒子間に酸化物微粒子を分散配合しておけば、膜厚方向への収縮を抑制することができるのである(図1参照)。また、クラックが発生してしまった場合でも、クラックが雲母粒子間に進展する際、酸化物微粒子の周囲を迂回して進展しなければならないので、その応力が緩和され、クラックの進展を酸化物微粒子の周りに発生するマイクロクラックまでで止めることができるのである。従って、酸化物微粒子は、雲母粒子間に分散配合されることにより、焼成の際に発生する雲母粒子間のクラックを抑制する役割を果たす。

【0018】添加する酸化物微粒子としては、例えば、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マンガン、酸化タングステン、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタンなどの酸化物の微粒子が挙げられる。これらの酸化物微粒子のうち一種類だけを用いても良いが、二種類以上を混合してもかまわない。添加する添加物微粒子の平均粒子径としては、平均粒子径が0.001 μ m以下の酸化物微粒子を添加した場合、雲母粒子間に発生するクラックに対する抑制効果が乏しくなり焼成の際、雲母粒子間にクラックが発生してしまうことがあり好ましくない。また、平均粒子径10 μ m以上の酸化物微粒子を用いた場合、焼成の際、酸化物微粒子間に大きな間隙ができてしまうため、酸化物微粒子間にクラックの発生した膜が得られることがあり好ましくない。従って、添加する酸化物微粒子の平均粒子径としては0.001 μ mから10 μ mの範囲が好ましい。

【0019】添加する酸化物微粒子の量としては、塗布液中の雲母粒子の重量に対して2重量%未満の場合、焼成の際、雲母粒子間にクラックが発生してしまうことがあり好ましくない。また、酸化物微粒子の添加物がシラン化合物1重量部に対して1000重量部より多いと、シラン化合物による十分な分散効果が得られないため、酸化物微粒子が雲母粒子間に均一に入らず、焼成の際、雲母粒子間にクラックが発生してしまうことがあり好ましくない。従って、酸化物微粒子の量としては、塗布液中の雲母粒子の重量に対して2重量%以上で、シラン化合物1重量部に対して1000重量部以下が好ましい。

【0020】次に工程⑥で得られた分散溶液に雲母粒子と必要に応じて有機高分子化合物を添加、攪拌して塗布液とする雲母粒子分散工程⑦を説明する。この工程で重要なことは、分散溶液に雲母粒子を分散させることにより、雲母粒子間に酸化物微粒子を入れることである。雲母粒子間に酸化物微粒子を入れることにより、塗布液を塗布・乾燥・焼成する際に、雲母粒子間に発生するクラ

ックを抑制することが可能となる。その作用メカニズムは、上記段落番号0017に述べたとおりである(図1参照)。また、必要に応じて有機高分子化合物を添加することにより塗布液の粘度を調整し、塗工性を改善することも重要である。有機高分子化合物を添加することにより、スピンコートやディップコートに適した低粘度からスクリーン印刷に適した高粘度まで自由に変化させることができる。従って、工程③は工程②で得られた分散溶液に雲母粒子を分散させ、必要に応じて有機高分子化合物を添加することにより塗布液の粘度を調整し、塗工性を改善することである。

【0021】雲母粒子は本発明の塗布液を製造するためには必要不可欠な原料である。塗布液中にアスペクト比が大きく鱗片状で、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の雲母粒子が存在することにより、塗布液を塗布・乾燥する際に、雲母粒子が基板表面と平行な状態で固定されるため、焼成する際に、基板表面と平行方向における膜の収縮率を減少させることができ、焼成した無機系被膜にクラックが発生することを抑制することが可能となる。従って、雲母粒子は膜厚が $10\mu\text{m}$ 以上と厚くてもクラックの入らない無機系被膜を形成する役割を果たす。また、有機高分子化合物は塗布液の粘度を調整する役割があり、有機高分子化合物を添加することにより塗布液の粘度をスピンコートやディップコートに適した低粘度からスクリーン印刷に適した高粘度まで自由に変化させることができる。従って、有機高分子化合物は塗布液の塗工性を改善する役割を果たす。

【0022】添加する雲母粒子としては、例えば、天然の白雲母、金雲母、黒雲母や合成雲母などが挙げられる。これらの雲母のうち一種類だけを用いても良いが、二種類以上を混合してもかまわない。添加する雲母粒子の平均粒子径としては、 $1\mu\text{m}$ より小さいと、塗布液を塗布・乾燥・焼成する際に、基板表面と平行方向における膜の収縮率を減少させる効果が小さいため、焼成した無機系被膜にクラックが発生することがあり好ましくない。また、平均粒子径が $200\mu\text{m}$ より大きいと、得られた塗布液を静置した場合に添加した雲母粒子の沈降が早く塗布液として使用しにくくなることがあり好ましくない。従って、添加する雲母粒子の平均粒子径としては $1\mu\text{m}$ から $200\mu\text{m}$ が好ましい。

【0023】添加する雲母粒子の量としては、塗布液の重量に対して1重量%より少ないと、塗布液を塗布・乾燥・焼成する際に、基板表面と平行方向における膜の収縮率を減少させる効果が小さいため、焼成した無機系被膜にクラックが発生することがあり好ましくない。また、塗布液の重量に対して60重量%より多いと、膜の密着性が弱く、脆い膜ができてしまうことがあり好ましくない。従って、雲母粒子の添加量としては塗布液の重量に対して1重量%から60重量%が好ましい。

【0024】添加する有機高分子化合物としては、水お

よび/または有機溶剤に溶解して粘度増加効果があり、 400°C 以上の焼成により完全に燃焼する化合物であれば良く、例えば、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ニトロセルロース、アセチルセルロースなどのセルロース類や、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピリドン、ポリビニルブチラールなどのビニルポリマー類、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどのポリエーテル類などが挙げられる。これらの有機高分子化合物のうち一種類だけを用いても良いが、二種類以上を混合してもかまわない。有機高分子化合物を添加する際、分散溶液に直接添加してから溶解させても良いし、予め水および/または有機溶剤に溶解したものを添加してもかまわない。

【0025】以上のように、これらの製造工程で得られた塗布液中には化学式 $\text{R}^1_n\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-n}$ (式中 R^1 はビニル、アミノ、イミノ、エポキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、フェニル、メルカプト及びアルキル基から選ばれる少なくとも一種類を含む有機基、 R^2 は炭素数1~5の炭化水素基、アルコキシアルキル基、またはアシル基、 n は0~2の整数を表す)で表されるシラン化合物の加水分解/縮重合物と酸化物微粒子と雲母粒子を含有する。この塗布液は、厚い無機系被膜を形成するための塗布液としては最適なものであり、塗布・乾燥・焼成により厚くてもクラックのない無機系被膜を形成でき、パターン形成された導電性セラミックスや半導体上に絶縁膜を形成するために使用したり、ICのワイヤーボンディング部に塗布することで、ワイヤー間に導電性異物が付着することにより起こる短絡からワイヤーを絶縁保護する場合など、基体が複雑形状で膜厚の厚い絶縁膜が必要で、形成した絶縁膜を 400°C 以上の高温雰囲気中に曝す場合などに有用な無機系被膜を形成することが可能である。

【0026】上述の方法で調製された塗布液の塗布方法としては、例えば、ディップコート、スピンコート、バーコート、ロールコート、スプレーコート、ディスペンサー塗布、スクリーン印刷、グラビア印刷などが使用可能である。上記の方法でセラミックス基板や半導体基板やワイヤーなどの表面に塗布膜を形成した後、水および/または有機溶剤を除去するために例えば 70°C ~ 200°C で10分~1時間乾燥を行い、さらに、例えば 400°C 以上の温度で10分~2時間焼成を行う。焼成雰囲気に関しては大気中または酸素中で行う。この方法により厚くてもクラックの無い無機系被膜が得られる。

【0027】以上のように本発明に係る塗布液は、塗布・乾燥・焼成により厚くてもクラックのない無機系被膜を形成でき、さらにはパターン形成された導電性セラミックスや半導体上に絶縁膜を形成するために使用したり、ICのワイヤーボンディング部に塗布することで、ワイヤー間に導電性異物が付着することにより起こる短

絡からワイヤーを絶縁保護する場合など、基体が複雑形状で膜厚の厚い絶縁膜が必要で、形成した絶縁膜を400℃以上の高温雰囲気曝す場合などに有用な無機系被膜を形成することが可能である。

【0028】

【実施例】実施例1

200mlビーカーに γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン70.71gと水32.32gとイソプロピルセロソルブ54.97gを取り室温で1時間攪拌した。この反応溶液と酸化アルミニウム微粒子(平均粒子径0.3 μ m)61.0gをボールミルポットに入れ3時間ボールミルにより分散させた。この分散溶液を攪拌しながら雲母粒子(平均粒子径23 μ m)61.0gと15wt%ヒドロキシプロピルセルロースのイソプロピルセロソルブ溶液186.7gを添加して無機系被膜形成用塗布液を得た。この塗布液をディスペンサーによりスライドガラスに塗布し、100℃で30分間乾燥後500℃で1時間焼成して無機系被膜を得ることができた。

【0029】実施例2

実施例1において、15wt%ヒドロキシプロピルセルロースのイソプロピルセロソルブ溶液37.3gを添加したことのみ異なる無機系被膜形成用塗布液を調製した。この塗布液をスピコートによりスライドガラスに塗布し、100℃で30分間乾燥後500℃で1時間焼成して無機系被膜を得ることができた。

【0030】実施例3

実施例1において、ヒドロキシプロピルセルロースを添加しない無機系被膜形成用塗布液を調製した。この塗布液をディップコートによりスライドガラスに塗布し、100℃で30分間乾燥後500℃で1時間焼成して無機系被膜を得ることができた。

【0031】実施例4

200mlビーカーに γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン70.71gと水32.32gとイソプロピルセロソルブ54.97gを取り室温で1時間攪拌した。この反応溶液と酸化アルミニウム微粒子(平均粒子径0.3 μ m)61.0gをボールミルポットに入れ3時間ボールミルにより分散させた。この分散溶液を攪拌しながら雲母粒子(平均粒子径23 μ m)12.2gと15wt%ヒドロキシプロピルセルロースのイソプロピルセロソルブ溶液154.1gを添加して無機系被膜形成用塗布液を得た。この塗布液をディスペンサーによりスライドガラスに塗布し、200℃で1時間乾燥後400℃で2時間焼成して無機系被膜を得ることができた。

【0032】実施例5

200mlビーカーに γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン35.36gと水16.20gとn-プロパノール27.49gを取り室温で1時間攪拌した。この反応溶液と酸化アルミニウム微粒子(平均粒子径0.

3 μ m)30.5gをボールミルポットに入れ3時間ボールミルにより分散させた。この分散溶液を攪拌しながら雲母粒子(平均粒子径23 μ m)152.5gと15wt%ヒドロキシプロピルセルロースのn-プロパノール溶液40.3gを添加して無機系被膜形成用塗布液を得た。この塗布液をスクリーン印刷によりスライドガラスに塗布し、70℃で1時間乾燥後550℃で30分間焼成して無機系被膜を得ることができた。

【0033】実施例6

200mlビーカーに γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン70.71gと水5.39gとエチルカルビトール81.90gを取り室温で1時間攪拌した。この反応溶液と酸化アルミニウム微粒子(平均粒子径0.3 μ m)61.0gをボールミルポットに入れ3時間ボールミルにより分散させた。この分散溶液を攪拌しながら雲母粒子(平均粒子径23 μ m)61.0gと15wt%ヒドロキシプロピルセルロースのエチルカルビトール溶液186.7gを添加して絶縁用塗布液を得た。この塗布液をスクリーン印刷によりスライドガラスに塗布し、100℃で30分間乾燥後500℃で1時間焼成して無機系被膜を得ることができた。

【0034】実施例7

200mlビーカーに γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン70.71gと水80.79gとエチレングリコール6.50gを取り室温で1時間攪拌した。この反応溶液と酸化アルミニウム微粒子(平均粒子径0.3 μ m)61.0gをボールミルポットに入れ3時間ボールミルにより分散させた。この分散溶液を攪拌しながら雲母粒子(平均粒子径23 μ m)61.0gと15wt%ポリビニルアルコール水溶液186.7gを添加して絶縁用塗布液を得た。この塗布液をディスペンサーによりスライドガラスに塗布し、100℃で30分間乾燥後500℃で1時間焼成して無機系被膜を得ることができた。

【0035】実施例8

200mlビーカーに γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン122.56gと水56.01gとエチルセロソルブ48.63gを取り室温で1時間攪拌した。この反応溶液と酸化アルミニウム微粒子(平均粒子径0.3 μ m)26.4gをボールミルポットに入れ3時間ボールミルにより分散させた。この分散溶液を攪拌しながら雲母粒子(平均粒子径23 μ m)26.4gと15wt%ポリビニルピロリドンのエチルセロソルブ溶液186.7gを添加して無機系被膜形成用塗布液を得た。この塗布液をスクリーン印刷によりスライドガラスに塗布し、100℃で30分間乾燥後500℃で1時間焼成して無機系被膜を得ることができた。

【0036】実施例9

200mlビーカーに γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン100.28gと水45.83gとイソブ

ロピルセロソルブ47.29gを取り室温で1時間攪拌した。この反応溶液と酸化アルミニウム微粒子(平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$)43.3gをボールミルポットに入れ3時間ボールミルにより分散させた。この分散溶液を攪拌しながら雲母粒子(平均粒子径 $23\mu\text{m}$)43.3gと15wt%エチルセルロースのイソプロピルセロソルブ溶液186.7gを添加して無機系被膜形成用塗布液を得た。この塗布液をディスペンサーによりスライドガラスに塗布し、 80°C で30分間乾燥後 500°C で1時間焼成して無機系被膜を得ることができた。

【0037】実施例10

200mlビーカーに γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン30.64gと水14.01gとエタノール103.15gを取り室温で1時間攪拌した。この反応溶液と酸化アルミニウム微粒子(平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$)66.1gをボールミルポットに入れ3時間ボールミルにより分散させた。この分散溶液を攪拌しながら雲母粒子(平均粒子径 $23\mu\text{m}$)66.1gと15wt%ニトロセルロースのエタノール溶液86.7gを添加して無機系被膜形成用塗布液を得た。この塗布液をスピンコートによりスライドガラスに塗布し、 70°C で30分間乾燥後 500°C で1時間焼成して無機系被膜を得ることができた。

【0038】実施例11

200mlビーカーに γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン15.76gと水128.24gを取り室温で1時間攪拌した。この反応溶液と酸化アルミニウム微粒子(平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$)68.0gをボールミルポットに入れ3時間ボールミルにより分散させた。この分散溶液を攪拌しながら雲母粒子(平均粒子径 $23\mu\text{m}$)68.0gと15wt%ポリエチレンオキシド水溶液186.7gを添加して無機系被膜形成用塗布液を得た。この塗布液をスピンコートによりスライドガラスに塗布し、 100°C で30分間乾燥後 500°C で1時間焼成して無機系被膜を得ることができた。

【0039】実施例12~14

実施例1で添加した雲母粒子を平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 、平均粒子径 $13\mu\text{m}$ の雲母粒子に変えた無機系被膜形成用塗布液を調製した。この塗布液をスクリーン印刷によりスライドガラスに塗布し、 100°C で30分間乾燥後 500°C で1時間焼成して無機系被膜を得ることができた。

【0040】実施例15~19

実施例8で添加した酸化アルミニウム微粒子をそれぞれ平均粒子径 $0.01\mu\text{m}$ の酸化アルミニウム微粒子(実施例15)、平均粒子径 $0.1\mu\text{m}$ の酸化アルミニウム微粒子(実施例16)、酸化マグネシウム微粒子(平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 、実施例17)、酸化珪素微粒子(平均粒子径 $0.007\mu\text{m}$ 、実施例18)、酸化チタン微粒子(平均粒子径 $0.02\mu\text{m}$ 、実施例19)に変えた

無機系被膜形成用塗布液を調製した。この塗布液をバーコードによりスライドガラスに塗布し、 100°C で30分間乾燥後 500°C で1時間焼成して絶縁性被膜を得ることができた。

【0041】実施例20

200mlビーカーにビニルトリエトキシシラン56.95gと水32.32gとイソプロピルセロソルブ68.73gを取り室温で1時間攪拌した。この反応溶液と酸化アルミニウム微粒子(平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$)61.0gをボールミルポットに入れ3時間ボールミルにより分散させた。この分散溶液を攪拌しながら雲母粒子(平均粒子径 $23\mu\text{m}$)61.0gと15wt%ヒドロキシプロピルセルロースのイソプロピルセロソルブ溶液186.7gを添加して無機系被膜形成用塗布液を得た。この塗布液をディスペンサーによりスライドガラスに塗布し、 100°C で30分間乾燥後 500°C で1時間焼成して無機系被膜を得ることができた。

【0042】実施例21

200mlビーカーに γ -アミノプロピルトリエトキシシラン66.25gと水32.32gとイソプロピルセロソルブ59.43gを取り室温で1時間攪拌した。この反応溶液を酸化アルミニウム微粒子(平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$)61.0gをボールミルポットに入れ3時間ボールミルにより分散させた。この分散溶液を攪拌しながら雲母粒子(平均粒子径 $23\mu\text{m}$)61.0gと15wt%ヒドロキシプロピルセルロースのイソプロピルセロソルブ溶液186.7gを添加して無機系被膜形成用塗布液を得た。この塗布液をスクリーン印刷によりスライドガラスに塗布し、 100°C で30分間乾燥後 500°C で1時間焼成して無機系被膜を得ることができた。

【0043】実施例22

200mlビーカーにメチルトリエトキシシラン53.36gと水32.32gとイソプロピルセロソルブ72.32gを取り室温で1時間攪拌した。この反応溶液と酸化アルミニウム微粒子(平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$)61.0gをボールミルポットに入れ3時間ボールミルにより分散させた。この分散溶液を攪拌しながら雲母粒子(平均粒子径 $23\mu\text{m}$)61.0gと15wt%ヒドロキシプロピルセルロースのイソプロピルセロソルブ溶液186.7gを添加して無機系被膜形成用塗布液を得た。この塗布液をスクリーン印刷によりスライドガラスに塗布し、 100°C で30分間乾燥後 500°C で1時間焼成して無機系被膜を得ることができた。

【0044】実施例23

200mlビーカーに γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン58.74gと水32.32gとイソプロピルセロソルブ66.94gを取り室温で1時間攪拌した。この反応溶液と酸化アルミニウム微粒子(平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$)61.0gをボールミルポットに入れ3時間ボールミルにより分散させた。この分散溶液を攪拌

しながら雲母粒子（平均粒子径 $23\mu\text{m}$ ） 61.0g と $15\text{wt}\%$ ヒドロキシプロピルセルロースのイソプロピルセロソルブ溶液 186.7g を添加して無機系被膜形成用塗布液を得た。この塗布液をスクリーン印刷によりスライドガラスに塗布し、 100°C で30分間乾燥後 500°C で1時間焼成して無機系被膜を得ることができた。

【0045】比較例1

200ml ビーカーに γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 70.71g とイソプロピルセロソルブ 54.97g を取り室温で1時間攪拌した。この反応溶液と酸化アルミニウム微粒子（平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ ） 61.0g をボールミルボットに入れ3時間ボールミルにより分散させた。この分散溶液を攪拌しながら雲母粒子（平均粒子径 $23\mu\text{m}$ ） 61.0g と $15\text{wt}\%$ ヒドロキシプロピルセルロースのイソプロピルセロソルブ溶液 186.7g を添加して塗布液を得た。この塗布液をディスペンサーによりスライドガラスに塗布し、 100°C で30分間乾燥後 500°C で1時間焼成して形成した被膜は非常に脆く基板から脱落した。

【0046】比較例2

200ml ビーカーに γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 70.71g と水 32.32g とイソプロピルセロソルブ 54.97g を取り室温で1時間攪拌した。この反応溶液を攪拌しながら雲母粒子（平均粒子径 $23\mu\text{m}$ ） 61.0g と $15\text{wt}\%$ ヒドロキシプロピルセルロースのイソプロピルセロソルブ溶液 146.0g を添加して塗布液を得た。この塗布液をスクリーン印刷によりスライドガラスに塗布し、 100°C で30分間乾

燥後 500°C で1時間焼成して形成した被膜にはクラックが見られた。

【0047】比較例3

200ml ビーカーに γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 70.71g と水 32.32g とイソプロピルセロソルブ 54.97g を取り室温で1時間攪拌した。この反応溶液と酸化アルミニウム微粒子（平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ ） 61.0g をボールミルボットに入れ3時間ボールミルにより分散させた。この分散溶液を攪拌しながら $15\text{wt}\%$ ヒドロキシプロピルセルロースのイソプロピルセロソルブ溶液 124.5g を添加して塗布液を得た。この塗布液をディスペンサーによりスライドガラスに塗布し、 100°C で30分間乾燥後 500°C で1時間焼成して形成した被膜にはクラックが見られた。

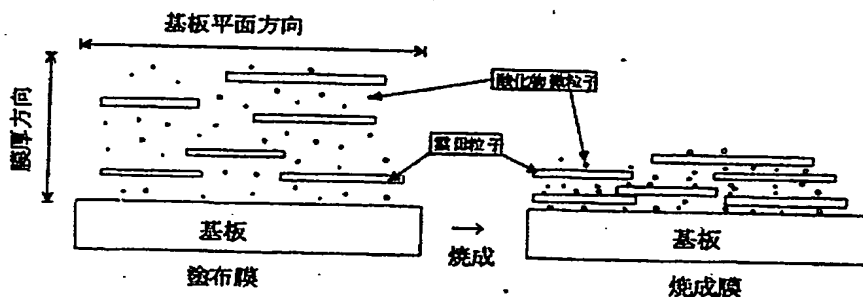
【0048】

【発明の効果】本発明の塗布液は、塗布・乾燥・焼成により厚くてもクラックのない無機系被膜を形成でき、さらにはパターン形成された導電性セラミックスや半導体上に絶縁膜を形成するために使用したり、ICのワイヤーボンディング部に塗布することで、ワイヤー間に導電性異物が付着することにより起こる短絡からワイヤーを絶縁保護する場合など、基体が複雑形状で膜厚の厚い絶縁膜が必要で、形成した絶縁膜を 400°C 以上の高温雰囲気曝す場合などに有用な無機系被膜を形成することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による塗布膜において、焼成の際のクラックが抑制される作用メカニズムを模式的に表わしたものである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 大原 康之

愛知県名古屋市中区上前津二丁目9番29号

株式会社穂屋内

Fターム(参考) 4J038 AA011 CL001 CL002 DB411
DB412 DL021 DL022 DL031
DL032 DL071 DL072 DL081
DL082 DL091 DL092 DL111
DL112 HA002 HA161 HA162
HA181 HA182 HA441 HA442
HA546 KA06 KA08 MA07
MA08 MA10 NA14 NA21 PA19
PB09 PB11 PC02 PC03